

⑫ 特許公報 (B2) 昭59-18877

⑬ Int.Cl.³
H 01 L 33/00
21/208
31/04

識別記号

厅内整理番号
6666-5F
7739-5F
7021-5F

⑭⑮ 公告 昭和59年(1984)5月1日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

⑯ 光半導体素子

- ⑰ 特願 昭51-63044
⑱ 出願 昭51(1976)5月31日
⑲ 公開 昭52-146585
⑳ 昭52(1977)12月6日
㉑ 発明者 格元 宏
横浜市緑区美しが丘2の29
㉒ 発明者 笠見 昭信
川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合研究所内
㉓ 発明者 別府 達郎
川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合研究所内
㉔ 発明者 飯田 誠之
川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合研究所内
㉕ 出願人 格元 宏
横浜市緑区美しが丘2の29
㉖ 出願人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地
㉗ 代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

㉘ 特許請求の範囲

1 $ZnS_{1-x}Se_x$ と $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ とのヘテロ接合を備え、混晶比 x , y がそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ および $0.65x + 0.1 \leq y \leq 0.65x + 0.2$ を満たし、かつ混晶比 z の値により前記 $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層のバンドギャップを規定したことを特徴とする半導体素子。

㉙ 発明の詳細な説明

この発明は化合物半導体のヘテロ接合を用いた光半導体素子に関する。

緑色発光素子として現在市販されているのは、III-V族化合物半導体であるGaNを用いたものが一般的である。しかし、GaN緑色発光素子は発光色が純粋な緑色ではなく黄緑色(波長560~

570 nm)であること、および明るさが赤色発光素子に比べて約1/3と低いことがその市場拡大を阻む大きな原因となつている。

一方、GaNやII-VI族化合物半導体であるZnS, ZnSe, CdS 等の広禁制帯幅を持つ半導体による緑色ないし青色発光素子の開発も精力的に進められているが、これらの材料はn型伝導しか示さず良好なpn接合ができないため、MIS(金属-絶縁体-半導体)構造の素子が試作されているのみで、その発光効率は低く、未だ実用化のめどは立つていない。

この発明は、II-VI族化合物半導体である $ZnS_{1-x}Se_x$ とカルコバイライト型化合物半導体 $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ との組合せにより良質なpn接合を形成することで、緑色ないし紫色の領域で高効率の発光ないし受光特性を示す光半導体素子を提供するものである。

即ち、この発明に係る光半導体素子は $ZnS_{1-x}Se_x$ と $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ とのヘテロ接合を備え、混晶比 x , y がそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ および $0.65x + 0.1 \leq y \leq 0.65x + 0.2$ を満たし、かつ混晶比 z の値により $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層のバンドギャップを規定したことを特徴とする。

カルコバイライト型 I-III-VI族化合物半導体はII-VI族化合物半導体と格子定数やバンド構造が類似しており、しかもp型になるので、これらの間のヘテロ接合により良質のpn接合が得られるであろうことは十分期待された。また、これらの材料は禁制帯幅が広くかつ直接遷移型のバンド構造をもつため、緑色ないし紫色発光素子材料としても有望視された。しかし、良質なヘテロ接合を形成するには両者の格子定数をできるだけ合わせることが極めて重要である。そこで、実験を重ねた結果、 $ZnS_{1-x}Se_x$ と $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ とのヘテロ接合において、混晶比 x と y を前述した範囲に選ぶことにより良質なpn接合

を得ることができ。しかも混晶比 z を変えることによつて発光のピーク波長を任意に変え、緑から紫色までの発光を得ることに成功したものである。更に、混晶比 z の異なる $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層を多層積ねることにより、キャリアの閉じ込め効果による高効率発光が認められた。

以下、実施例に基づいてこの発明の効果、混晶比の限定理由等を明らかにする。

実施例-1

第1図に示すように、高圧溶融法によるn型 ZnS 単結晶から(100)主面をもつウェハ1を切り出し、この(100)主面上にp型の $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ ($y = 0.15$, $z = 0.2$)層2をGa融液中より液相エピタキシャル成長させ、その界面にp-n接合3を形成した。液相成長はスライドポート方式によつて行い、

$CuGaS_2$ 多結晶、AgおよびAlを添加した厚さ3mmのGa融液とウェハを1000°Cで接触させ、ウェハに対して垂直方向に10°C/cmの温度勾配をつけた状態でエピタキシャル成長を行つた。混晶比 y と z はGa融液に添加するAgとAlの量により制御するが、 $y = 0.15$ とするにはAgの添加量は1.5mol%、 $z = 0.2$ とするにはAlの添加量は0.5mol%であつた。

得られたp型 $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層2の厚さは30μmであり、成長方向について y および x はほぼ一定であり、p-n接合面3も平坦であつた。

このようにしてつくられたエピタキシャル・ウェハから0.5mm角のチップを切り出し、第2図に示すようにn側およびp側にInを主成分とするオーミック電極4, 5を形成してTO-18ヘッダ6にマウントし、電極5と正側リード端子7の間にボンディング接続した後エポキシ樹脂8でモールドして発光ダイオードとした。9は負側リード端子である。

リード端子7, 9間にダイオード順方向電流20mAを流したところ、非常に明るい緑色発光を示した。発光のピーク波長は約500nmであり、この時の発光効率は0.3%であつた。従来のGaP緑色発光ダイオードと比較すると、発光色が純緑色であることおよび発光効率が5倍程度高いことからその実用的価値は大きい。

実施例-2

Agの添加量を一定($y = 0.15$)とし、Alの添加量を変えて成長層の混晶比 z を変える以外は実施例-1と同様のプロセスで発光ダイオードを作り、混晶比 z と発光波長の関係を調べた。その結果を実施例-1の結果と併せて第3図に示す。

第3図から明らかなように、混晶比 z を変えることで成長層のバンドギャップが変り、緑色～紫色の範囲で高効率の発光を示した。発光効率は z の増加に従つて少しづつ減少し、 $z = 0.70$ で10.1%であつたが、その発光効率の変化の割合はゆるやかであつた。

なお、 $ZnS_{1-x}Se_x$ ($0 < x \leq 1$)の基板についても同様な実験を行つたが、 $x = 0$ の場合も含め、良質なヘテロ接合が得られるのは混晶比 y の値を $0.65x + 0.1 \leq y \leq 0.65x + 0.2$ の範囲に選んだ場合であつた。

実施例-3

実施例-1と同様の方法で、第4図示のようにn型 ZnS ウェハ11上に3層の

$Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層12, 13, 14を液相成長させた。第1層12は $y = 0.15$, $z = 0.3$ のn型層で厚さ10μm、第2層13は $y = 0.15$, $z = 0.1$ のp型層で厚さ1μm、第3層14は $y = 0.15$, $z = 0.3$ のp型層で厚さ2510μmである。なお、第1層12をn型にするにはZn, Cdあるいはハロゲン物質の添加が必要であつた。

このようにして得られたエピタキシャル・ウェハから第2図と同様のダイオードを作つたところ、発光波長510nmで発光効率0.4%と非常に高効率の青色発光が認められた。これだけの高効率が得られたのは、活性層としての第2層13が格子定数のはゞ等しい第1層12と第3層14に挟まれているため格子不整合がきわめて小さく、第35層12との間に良質のp-n接合を形成し、かつキャリアの閉じ込め効果が有効に働いているためと考えられる。

なお、以上においては専ら発光素子について説明したが、この発明に係るヘテロ接合素子は緑色ないし紫色領域の光を選択的に受光する受光素子としても有用である。

図面の簡単な説明

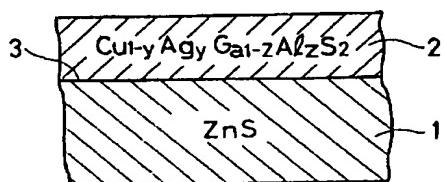
第1図はこの発明の一実施例におけるエピタキシャル・ウェハの断面構造を示す図、第2図はそ

のウエハからチップを切り出して作つた発光ダイオードの断面構造を示す図。第3図は成長層である $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層の混晶比 z を変えた場合の発光波長の変化を測定したデータを示す図。第4図は成長層内にpn接合を作るようにした他の実施例におけるエピタキシャル・ウエハの断面構造を示す図である。

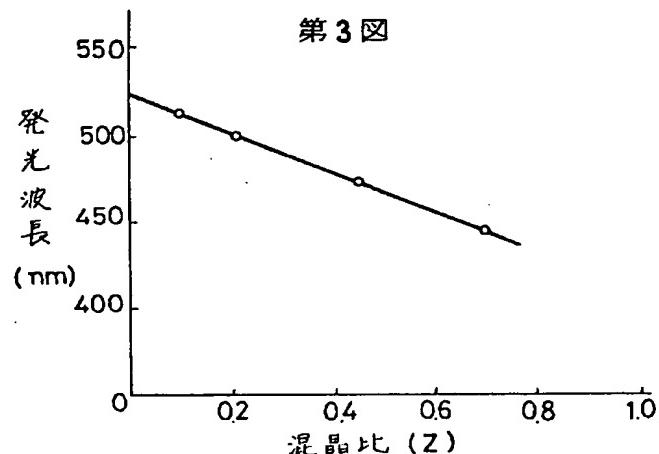
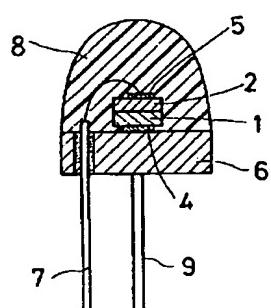
1……n型ZnSウエハ、2……P型 Cu_{1-y}

$Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層、3……pn接合、4, 5
……オーム電極、6……TO-18ヘッダ、
7, 9……リード端子、8……エポキシ樹脂、
11……n型ZnSウエハ、12……n型
5 $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層 ($y=0.15, z=0.3$)、13……p型 $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層 ($y=0.15, z=0.1$)、14……p型
 $Cu_{1-y}Ag_yGa_{1-z}Al_zS_2$ 層 ($y=0.15, z=0.3$)。

第1図



第2図



第4図

